

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-334922

(43)Date of publication of application : 18.12.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/86  
H01M 8/02

(21)Application number : 09-139841

(71)Applicant : HITACHI LTD

(22)Date of filing : 29.05.1997

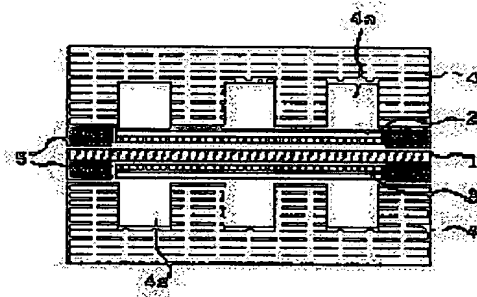
(72)Inventor : IMAHASHI JINICHI  
DOI TOSHIYA  
KAMO YUICHI

## (54) SOLID HIGH POLYMER FUEL CELL AND ITS MANUFACTURE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a high-performance solid high polymer fuel cell by arranging a hydrogen electrode and an oxygen electrode made of a gas diffusion layer and a catalyst layer across an electrolyte film made of a solid high polymer material, and containing a proton shift acceleration power generation initial stage characteristic increasing agent at least in the catalyst layer on the oxygen electrode side.

**SOLUTION:** An electrolyte film 1 made of a solid high polymer material is pinched from both faces by a hydrogen electrode 2 and an oxygen electrode 3 laminated with a gas diffusion layer and a catalyst layer on the catalyst layer side respectively, collectors 4 having gas feed grooves 4a are arranged on the outer faces, and gas seal bodies 5 are provided and sealed to obtain a solid high polymer fuel cell. At least a catalyst layer on the oxygen electrode side contains a power generation initial stage characteristic increasing agent which accelerates the proton shift in it and increasing the power generation initial stage characteristic or a water holding agent capable of holding moisture of 1-10 mg/cm<sup>2</sup>. Sulfuric acid, phosphoric acid, or their compounds are preferably used for increasing an agent or water-holding agent, and at least the oxygen electrode 3 can be impregnated and contained with it.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.07.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 06.05.2003

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-334922

(43) 公開日 平成10年(1998)12月18日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 4/86  
8/02

H 0 1 M 4/86  
8/02

B  
P

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-139841

(22) 出願日 平成9年(1997)5月29日

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 今橋 甚一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 土井 俊哉

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 加茂 友一

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 高田 幸彦 (外1名)

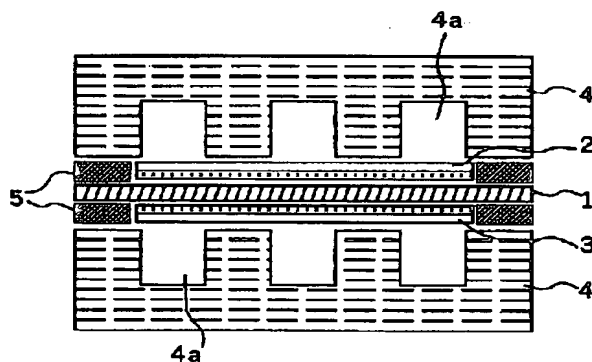
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池及び該固体高分子型燃料電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 所定水分量を保有可能な保水剤等を触媒層内に含有しプロトン移動不足を回避して高い発電初期性能を示す電池を得る。

【解決手段】 固体高分子型燃料電池は、固体高分子材からなる電解質膜1と、電解質膜1を挟持するそれぞれの触媒層を含み構成する水素極2及び酸素極3と、一対の集電体4とを備え、どちらか一方の触媒層は、当該触媒層内のプロトン移動を促す硫酸または磷酸などからなる保水剤等を含有するものである。

図 1



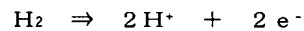
## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】固体高分子材からなる電解質膜と、ガス拡散層と触媒層との積層から成りそれぞれの該触媒層側に前記電解質膜を挟持する水素極及び酸素極と、該各極集電体とを備える固体高分子型燃料電池において、少なくとも前記酸素極側の前記触媒層は、当該触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤を含有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

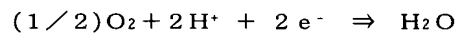
【請求項 2】固体高分子材からなる電解質膜と、ガス拡散層と触媒層との積層から成りそれぞれの該触媒層側に前記電解質膜を挟持する水素極及び酸素極と、該各極集電体とを備える固体高分子型燃料電池において、少なくとも前記酸素極側の前記触媒層は、 $1 \sim 10$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲の水分量を保有することが可能な保水剤を含んでいることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】請求項 1 または請求項 2 において、前記発電初期特性上昇剤または前記保水剤は、硫酸または硫酸化合物または磷酸または磷酸化合物であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 4】それぞれガス拡散層と触媒層とを積層して形成した水素極及び酸素極の該各触媒層側にて、固体高分子材からなる電解質膜を挟持して作製する固体高分子型燃料電池の製造方法において、少なくとも前記酸素極に、前記触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤、または  $1 \sim 10$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲の水分量を保有することが可能な保水剤を含浸



プロトンは、水素極側のガス拡散層と触媒層を伝導して、電解質膜に到達し、更に、電解質膜内を移動して、反対の酸素極側に移動する。一方、放出された電子は、外部回路を通過して酸素極へ移動する。



最終的には、水が生成される。

【0004】上記燃料電池の反応プロセスは、主に次の 4 つの段階からなる。即ち、(A) 水素及び酸素の触媒表面への拡散、(B) 水素極及び酸素極内の触媒層(触媒表面)での反応、(C) プロトンの両極内部及び電解質膜内部における伝導、及び(D) 水の放出である。それぞれの段階における燃料ガスの拡散の程度及び反応速度の程度が電池出力特性に大きく影響することが判明している。そして、上記(A)段階において、燃料の触媒表面への供給及び拡散を効率的に行うための波型集電体を採用する技術が、特開昭 60-35472 号公報に開示されている。また、特開平 3-102774 号、特開平 2-86071 号公報には、矩形溝を有するカーボンプレートを使用することが提案されている。これらの波型集電体や矩形溝を有するカーボンプレートを電極に接触させて接触面に空間を生じさせ、この空間を通して燃料を電極表面に拡散してある程度の出力が発現されている。

させたことを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

【請求項 5】請求項 4 において、前記触媒層が有する撥水性の強さに応じて、前記発電初期特性上昇剤または前記保水剤の前記含浸量を調整することを特徴とする固体高分子型燃料電池の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池とその製造方法に係り、特に、固体高分子電解質型の水素-酸素系燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来技術の固体高分子型燃料電池の代表的なものとして、水素-酸素系燃料電池があり、この燃料電池は、2 つの集電体と、固体高分子材料からなる電解質膜(以下、固体高分子電解質膜または電解質膜と称する)と、電解質膜を挟む 2 つの電極と、燃料としての水素及び酸素を供給する手段とから構成されている。両電極は、触媒と、この触媒を担持する担体と、上記電解質膜と同じ固体高分子材料からなるプロトン伝導体と、これらを固める結着剤とを含み構成される。そして、水素極と酸素極の 2 つの電極では、下記の化学式のように表わされる電気化学反応がそれぞれ行われる。

【0003】即ち、水素極においては、水素極に供給された水素ガスから水素分子がイオン化されてプロトン(水素イオン H<sup>+</sup>)になり、電子を放出する。

## (化 1)

酸素極内の触媒層で、次式のように、酸素極に供給された酸素ガスと内部移動したプロトンと外部移動した電子とが反応して、

## (化 2)

【0005】通常、固体高分子型燃料電池では上記のような構造が採用されており、電解質膜を通過してきたプロトンは、電解質膜と酸素極との界面で上記(化 2)式が進むため、酸素極界面で水が生成される。この生成水により、酸素極触媒層内部の活性成分にプロトンを到達させることを容易にしている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記従来技術では、触媒層内にプロトン伝導体が十分に存在しても酸素極(触媒層)内部における発電初期の水分保有量が隘路になって、発電初期において電池性能が発現しないという点に解決課題が残っている。従って、本発明の目的は、上記課題を解消し、高性能な固体高分子型燃料電池及び該固体高分子型燃料電池の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成する本発

明による固体高分子型燃料電池の特徴は、固体高分子材からなる電解質膜と、ガス拡散層と触媒層との積層から成りそれぞれの該触媒層側にて前記電解質膜を挟持する水素極及び酸素極と、該各極集電体とを備える固体高分子型燃料電池において、少なくとも前記酸素極側の前記触媒層は、当該触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤を含有することにある。また、他の特徴は、少なくとも前記酸素極側の前記触媒層は、 $1 \sim 10$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲の水分量を保有することが可能な保水剤を含んでいるところにある。

【0008】一方、目的を達成する本発明による固体高分子型燃料電池の製造方法は、それぞれガス拡散層と触媒層とを積層して形成した水素極及び酸素極の該各触媒層側にて、固体高分子材からなる電解質膜を挟持して作製する固体高分子型燃料電池の製造方法において、少なくとも前記酸素極に、前記触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤、または  $1 \sim 10$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲の水分量を保有することが可能な保水剤を含浸させるものである。

【0009】本発明によれば、発電初期のプロトン移動を促進する所定水分量が触媒層内に予め含まれているので、水分不足による発電初期のプロトン移動不足が回避されて、発電初期から高性能な電池特性を得ることができる。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。図1は、本発明による一実施例の固体高分子型燃料電池を示す模式断面図である。基本的な電池構造の断面を示している。図2は、図1の電解質膜及び各電極部分の拡大図である。図1、図2を同時に参照しながら説明する。図において、本実施例の固体高分子型燃料電池は、固体高分子材料からなる電解質膜1と、該電解質膜1を両側から挟持するように設けた両電極としての水素極2及び酸素極3と、それぞれの該電極の外側に配設した両集電体4と、ガスシール体5との積層体から構成される。また、両集電体4は複数個のガス供給溝4aを有し、該ガス供給溝4aには、各電極に応じた水素ガス及び酸素ガスが供給される。さらに、電解質膜1、水素極2及び酸素極3とを挟む両集電体4同士はその端部にて当接していて、該当接部にガスシール体5が設けられ、各ガスの漏れを防いでいるという構成である。

【0011】図2において、本実施例の水素極2と電解質膜1と酸素極3との積層配置関係を示している。水素極2は、水素極側の触媒層6とガス拡散層7(電子伝導体として作用する)とからなり、酸素極3は、酸素極側の触媒層8とガス拡散層9(電子伝導体として作用する)とからなる。そして、ガス拡散層7、9は、例えば、カーボン繊維を成型し、焼結して得ることができるものである。また、各触媒層6、8は、供給された水素

ガス及び酸素ガスとの反応を促す触媒として機能する活性成分と、該活性成分を担持する担体と、プロトンを伝導するためのプロトン伝導体と、後述する発電初期特性上昇剤または保水剤と、これらを固める結着剤とから構成されるものである。そして、ガス拡散層7、触媒層6、電解質膜1、触媒層8およびガス拡散層9とを重ねて一体化構成されているものである。

【0012】即ち、本発明による固体高分子型燃料電池の特徴とする構成は、酸素極の触媒層または酸素極及び水素極の両触媒層に、発電初期特性上昇剤または保水剤が含まれているところにある。換言すれば、本実施例の水素極2側の触媒層6と酸素極3側の触媒層8が、後述する発電初期特性上昇剤または保水剤を含有することによって、水素極2でのプロトン移動が促進されると共に、酸素極3での電解質膜1からのプロトン移動を容易にし、酸素極3の活性成分の触媒機能を有効に働かせることで、両極のプロトン移動を改善し、発電初期特性を向上させ、全体としての電池性能の安定化を図るものである。

【0013】次に、本発明による発電初期特性上昇剤及び保水剤の含有について説明する。尚、本明細書では発電初期特性上昇剤及び保水剤を保水剤等という。まず、保水剤等の含有方法については、保水剤等を触媒層に吸着(含浸)させる方法が有効(即ち、現行の製作工程がそのまま流用可能で生産性の点で有効)である。この吸着方法の考慮する点としては、触媒層に吸着させる時間、保水剤等の濃度、更には、触媒層の撥水性の強弱などがある。この内の簡便な吸着方法は、結着剤濃度(撥水性の強弱)と保水剤等の濃度を一定にし吸着時間のみで調整し、吸着させるものである。さらに、生産性の点から、保水剤等の材質を電解質膜と同一材質にすること、例えば、保水剤等ならびに電解質膜の材質を、スルホン酸基を有する硫酸または硫酸塩化合物などして、材質を兼ねることが有効である。

【0014】また、保水剤等濃度は、1M(モル)～3M(モル)の範囲が良く、保水剤等の水分の含有量は、 $1 \sim 10$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲が良い。実用的な点で好ましくは  $3 \sim 6$  (mg/cm<sup>2</sup>) の範囲が良いことが分かった。即ち、1 (mg/cm<sup>2</sup>) 以下であると発電初期特性の改善が為されず、また、 $10$  (mg/cm<sup>2</sup>) を超えると触媒層の細孔が閉塞し、同じく特性の改善が為されないからである。そして、3 (mg/cm<sup>2</sup>) 以上であれば確実に発電初期特性の改善が為され、6 (mg/cm<sup>2</sup>) 以下であれば細孔閉塞の不安が回避されるからである。尚、従来技術の触媒層は撥水性が強いので、その水分の含有量は少なく、 $1$  (mg/cm<sup>2</sup>) を超えるものは現時点では見られていない。

【0015】次に、触媒層への保水剤等含有と触媒層の撥水性との関係について説明する。撥水性の強弱制御には、触媒層に添加する撥水性を有する結着剤の絶対量を変えて行う方法と、撥水性の強弱が異なる各結着剤の混

合比を変えて行う方法がある。前者は触媒層の細孔構造を変化させることなく撥水性を制御できることに特長がある。後者は触媒層の細孔構造を多少変化させるものの簡便で実用的である点に特長がある。撥水性結着剤としては、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと略す)などのフッ素樹脂、 $(CF)_n$ で代表されるフッ化黒鉛またはそれらの混合物等が使用される。

【0016】しかし、撥水性結着剤は電氣的に抵抗体の一種であることから多量に含めることができない。例えば、撥水性結着剤がPTFEの場合は、その量は水素極及び酸素極のそれぞれの触媒層の全量に対して、酸素極については、10～40(重量%)、好ましくは10～30(重量%)であり、水素極については、20～50(重量%)、好ましくは20～40(重量%)である。そして、水素極の撥水性結着剤の量は、酸素極の撥水性結着剤の量よりも、その差において10(重量%)以上多くすることが望ましいことが判明している。また、他の撥水性結着剤でも、上記同様の量の範囲であると推考される。

【0017】ところで、プロトン伝導体のイオン交換基は、親水的であるが、その他の部分は必ずしも親水的ではなく、選定材料によって異なる。そのため、プロトン伝導体の添加効果は、結着剤を凌ぐほどではない。しかも、添加量が増加すれば親水基は増加し確実に親水性が高まるが、プロトン伝導体は、触媒層内部では膜として存在するので、プロトン伝導体を多量に添加すると、触媒細孔を閉塞する虞れがある。従って、多くは添加できず、プロトン伝導体の材料を適切に選定する必要がある、プロトン伝導体の量で、撥水性を制御することは困難である。そして、触媒層に添加して有効反応表面積の拡大を図るためのプロトン伝導体は、酸化および還元雰囲気に触れるという厳しい使用条件のため、化学的安定性の高いパーフルオロスルホン酸樹脂あるいはパーフルオロカルボン酸樹脂などが特に好ましいと言える。

【0018】一方、電極の作製は、塗布方法が適している。すなわち、触媒としての活性成分と、該活性成分を担持する担体としてのカーボンと、プロトン伝導体と、撥水性結着剤とを予め混合して触媒層の塗布剤を調製し、この触媒層をガス拡散層に塗布し、それぞれガス拡散層と触媒層とを積層形成して、水素極及び酸素極を作製する方法である。従って、この方法を流用して本発明による電極を作製する場合は、電極の撥水性は、上述のように、撥水性結着剤の添加量を調整して任意に選定し、その後、保水剤等の含浸量は、この撥水性結着剤の量に依存される電極の撥水性の強弱に合わせて決めるものとする。

【0019】すなわち、保水剤等の含有量(即ち、含浸量)を多くしたい場合は、結着剤の添加量を少なくし触媒層の撥水性を弱にする。一方、保水剤等の含有量を少なくしたい場合は、結着剤の添加量を多くし触媒層の撥

水性を強にする。即ち、保水剤等の含有量の調製は、撥水性結着剤の添加量により任意にでき、且つ、現行の製作工程をそのまま流用できると言える。以下、発明者らが検討した代表的なものの2、3の実施例を示し、本発明の詳細について説明する。しかし、実施例はこれらの方に限定されることはない。即ち、本発明は、開示されている技術等の構成に対して幅広く適用されるものである。

#### 【0020】

【実施例】以下、具体的な実施例について説明する。

【実施例1】実施例1の水素極及び酸素極の触媒層及びガス拡散層は、両電極共に、ほぼ同様な構造と材質として、次のようにして作製した。即ち、触媒層を、活性成分としての白金と、該白金を担持する担体としてのカーボン粉末と、プロトン伝導体としてのパーフルオロスルホン酸系陽イオン交換樹脂(Aldrich Chemical 社製、Nafion液)と、撥水性結着剤としてのPTFEの水系懸濁液とを、十分に混練調製して、触媒層ペーストを作製した。ガス拡散層は、細孔径約100( $\mu m$ )、厚み100( $\mu m$ )のカーボンペーパーに、PTFEの水系懸濁液を、PTFE塗布量12( $mg/cm^2$ )の割合で塗布し、350( $^{\circ}C$ )で焼成して作製した。

【0021】そして、該ガス拡散層に前述の触媒層ペーストを塗布して積層し、それを80( $^{\circ}C$ )で乾燥して、両電極基体を作製した。その後、それらの両電極基体の全体(電極面積9 $cm^2$ )に対して、1M(モル)の硫酸水溶液を、5( $mg/cm^2$ )の割合で含浸させて、即ち、保水剤等を触媒層に含有させて水素極及び酸素極を作製した。上記のように、本実施例では、活性成分と、担体と、プロトン伝導体と、結着剤とを混練調製してペースト状の触媒層を一旦作製し、その後に、ガス拡散層としてのカーボンペーパー等に該触媒層を塗布して固め電極基体を作製し、このガス拡散層と触媒層との電極基体を硫酸に浸して、触媒層に保水剤等(即ち、発電初期特性上昇剤または保水剤)を含有させるものである。換言すれば、触媒層(の主にプロトン伝導体)に水分を保有させる「水分の触媒層への間接的な含有方法」であると言える。そして、上記方法は、現行の生産工程をそのまま流用して行えるので、有効な方法であると言える。

【0022】即ち、本発明による固体高分子型燃料電池の製造方法の特徴は、それぞれガス拡散層と触媒層とを積層して形成した水素極及び酸素極の該各触媒層側に、固体高分子材からなる電解質膜を挟持して作製する固体高分子型燃料電池の製造方法において、少なくとも酸素極に、触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤、または1～10( $mg/cm^2$ )の範囲の水分量を保有することが可能な保水剤を含浸させる点にある。

【0023】具体的な水素極の組成は、白金0.3( $mg/cm^2$ )、カーボン粉末0.97( $mg/cm^2$ )、プロトン伝導体30

(重量%)、PTFE 30 (重量%)とした。また、酸素極の組成は、白金0.3(mg/cm<sup>2</sup>)、カーボン粉末0.97(mg/cm<sup>2</sup>)、プロトン伝導体20 (重量%)、PTFE 20 (重量%)とした。また、固体高分子材料からなる電解質膜には、Du Pont社製 Nafion 117 を用いた。そして、水素極及び酸素極の各触媒層側にて電解質膜を挟持するように配して、ホットプレス法によって、即ち、100(kg/cm<sup>2</sup>)の圧力で、温度120(°C)で15分プレスして接着し、単一セルを作成した。一方、本実施例と比較するために、水素極および酸素極とともに、白金0.3(mg/cm<sup>2</sup>)と、カーボン粉末0.97(mg/cm<sup>2</sup>)と、プロトン伝導体20 (重量%)と、PTFE 20 (重量%)との同一組成とし、該両電極には硫酸の含浸はないもの、即ち、保水剤等は含有させないものを作り、従来例に相当する単一セルを作成した。

【0024】以上のように作成した各単一セルを電池として組み、該各電池の電流密度-電圧特性を、80°C、1気圧の条件で測定した。その結果を図3に示す。図3は、本発明による一実施例の燃料電池の経過時間と電圧の関係を示す図である。図に示す従来例の電極を用いた電池の初期性能は、電流密度500(mA/cm<sup>2</sup>)時に初期電圧が電圧0.52V (平均)を示している。これに対して、本実施例の電極を用いた電池の初期性能では、電流密度500(mA/cm<sup>2</sup>)時に初期電圧が0.62V (平均)である特性を示すことが判明した。このように、酸素極及び水素極に予め保水剤等を含有する本実施例のような構成にすることによって、固体高分子型燃料電池の発電初期特性を向上させることができた。

【0025】〔実施例2〕実施例2の構成は、ほぼ実施例1の構成と同じであるが、保水剤等の含浸量のみが異なり、保水剤等を触媒層に含有させるために、電極基体を3M(モル)の硫酸溶液5 (mg/cm<sup>2</sup>)に含浸させたものである。実施例2の電池性能を示す経過時間と電圧の関係は、図3に示す実施例1の結果とほぼ同様であった。本実施例2の場合の電池の初期性能は、電流密度500(mA/cm<sup>2</sup>)時における初期電圧が、0.60Vを超える特性を示した。本実施例2のように保水剤等濃度を高めても、酸素極及び水素極に予め含浸することによって、大幅に電池性能を向上させることができた。

【0026】〔実施例3〕実施例3の構成は、水素極より酸素極の気孔率を高くした構成である。即ち、水素極及び酸素極のガス拡散層と電解質膜の間にあるそれぞれの触媒層内において、気孔率が異なる場合の電極を作製した。尚、両電極の触媒層をそれぞれ2層にした。

一方の、水素極の触媒層のガス拡散層側の第1層目のペーストは、平均粒径3(μm)のカーボンの担体にて白金触媒を担持し、30 (重量%)のイオン交換樹脂(パーフルオロスルホン酸樹脂)及び40 (重量%)のPTFEを混練して得た。また、水素極の触媒層の電解質膜側の第2層目のペーストは、実施例1と同じとした。そし

て、これらのペーストをガス拡散層としてのカーボンペーパーに、2層に塗布し、80(°C)で乾燥し水素極を作製した。

【0027】他方の、酸素極の触媒層のガス拡散層側の第1層目のペーストは、平均粒径6(μm)のカーボンの担体にて、白金触媒を担持し、20 (重量%)のイオン交換樹脂(パーフルオロスルホン酸樹脂)及び30 (重量%)のPTFEを混練して得た。また、酸素極の触媒層の電解質膜側の第2層目のペーストは、実施例1と同じとした。そして、これらのペーストを、カーボンペーパーに2層に塗布し、80(°C)で乾燥し酸素極を作製した。上記構成以外ならびにその後の作製工程は、実施例1と同じである。

【0028】図4は、本発明による実施例3の燃料電池の電流密度と電圧の関係を示す図である。図において、電流密度500(mA/cm<sup>2</sup>)の点において比べれば、従来例の電池電圧が0.60V位であるのに対し、本実施例の電池性能は、電池電圧が0.65V位であることが分かった。また、従来例に比べて、本実施例の電池性能は、幅広い範囲に亘って電流密度の点において優れていることも分かった。換言すれば、同一電圧であれば、高い電流密度の出力が得られると言える。このように水素極より酸素極の気孔率を高くする構成によって、電池性能を向上することができた。以上のように、本発明による固体高分子型燃料電池は、従来のものより酸素極及び水素極の活性化を図ることができ、その結果、大幅に電池出力を向上することが可能である。

【0029】以上を纏めれば、次の通りである。即ち、本発明による固体高分子型燃料電池は、固体高分子電解質膜とその電解質膜を挟むように設けた電極である水素極及び酸素極と、水素ガス及び酸素ガスをそれぞれ水素極及び酸素極に供給する手段とからなり、該電極は、カーボン担体と、それに担持された活性成分と、プロトン伝導体と、撥水性結着剤とからなる触媒層と、その外側にあってガス拡散層を兼ねる電子伝導体とからなる固体高分子型燃料電池において、該触媒層に、予め保水剤等を添加し湿潤状態にしたことを特徴とするものである。

【0030】また、本発明によれば、各電極の触媒層の保水剤等をある特定の条件下に制御することにより、固体高分子型燃料電池の電池性能を向上させることができる。更に、本発明によれば、保水剤等の含有量は電極の撥水性により異なるので、水素極側が酸素極側よりも撥水性が高い場合は、該水素極よりも酸素極の方を保水剤等の含有量を多くし、また、酸素極及び水素極の両方において、保水剤等が充分にあれば当該保水剤等がプロトン伝導体を兼ねることができるのでプロトン伝導体は無くても良いと言える。

【0031】またさらに、本実施例の水素極及び酸素極の両極の触媒層は、カーボン担体とそれに担持された活性成分(触媒)とプロトン伝導体と撥水性結着剤とからな

る。そして、活性成分は、白金又は白金族金属、例えば、ロジウム、ルテニウム、パラジウム及びイリジウムが好ましく、プロトン伝導体の材質は、電解質膜と同一の固体高分子電解質であっても良いし異なっても良い。また、撥水性結着剤は、ポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、または化学分子式 $(CF)_n$ で表されるフッ化黒鉛、またはそれらの混合物が有効である。保水剤等は、電解質膜の材料と兼ねることが出来るスルホン酸基を有する硫酸および硫酸塩化合物が生産性などの点から良いと言える。尚、本発明に適用される電解質膜は、一般的に膜の形態であり、その材質は一般的に使用される、パーフルオロスルホン酸樹脂、パーフルオカルボン酸樹脂のような固体高分子電解質樹脂類が好ましい。

【0032】さらに、補足説明すれば、次の通りである。従来の固体高分子型燃料電池においては、水素極には電解質膜の乾燥防止及びプロトンの移動を促進するために水分を添加している。酸素極に関しては、触媒層は撥水性ではあるが、加湿しているものがある。なお、加湿した場合であっても、従来技術の触媒層は撥水性が強いので、その水分の含有量は少なく、 $1\text{ (mg/cm}^2\text{)}$ を超えるものは現時点では見られていない。即ち、水素極及び酸素極の両触媒層中にはともに、触媒層内の電極反応に必要なプロトンの移動を促進するため、ある程度の水分が存在しなければならない。しかし、水素極側では水素ガスの拡散の働きがあってプロトンと水分との結びつきが促進されるので、酸素極側に比べれば水分依存度は小さく、従って、どちらかと言えば酸素極側の水分の保水量が隘路となってプロトンの移動が損なわれ、高い発電初期特性を示す電池性能が発現できないという点があった。

【0033】これに対して、本発明による固体高分子型燃料電池においては、酸素極の触媒層または水素極及び酸素極の両触媒層に、予め触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させるための所定の水分量を保有することが可能な保水剤等を含有する(即ち、触媒層内のプロトン移動を促し発電初期特性を上昇させる発電初期特性上昇剤を含有する)ことで、運転初期の水分不足によるプロトンの移動を容易にし、目的とする電池性能を発現させるものである。そして、いろいろ検討したところ、水分を保有させる保水剤の水分の含有量は、 $1\sim 10\text{ (mg/cm}^2\text{)}$ の範囲であることが望ましい知見を得たものである。

【0034】尚、発電初期特性上昇剤として望まれる要件は、(1)プロトン(水素イオン $H^+$ )を解離すること、(2)活性成分(白金、ルテニウムなど)を侵さないこと、(3)触媒層内の細孔を閉塞しないこと(固体で存在しないこと)であり、該当するものとして、硫酸または硫酸化合物、燐酸または燐酸化合物がある。同じ(1)、(3)機能を有する酸であっても、塩酸は活性成分を侵すので、不

適当であると言える。

【0035】また、保水剤等が吸収された電極は可撓性が向上するので、一体化電極にしたときに電解質膜と触媒層がより密に配することで接触抵抗がより小さくなることから、内部抵抗を減少させることができる。その結果、電池性能が向上する。更には、水素極からのプロトンの移動が容易になり電極性能が安定化する。即ち、保水剤等を予め含有させることにより、水素極および酸素極とも可撓性を有することから電解質膜との親和性が向上し、より密に触媒層と電解質膜とが一体化され、水素極からのプロトンの移動が容易になり、酸素極では電極反応が進行する。

【0036】保水剤等としては、単なる保水剤等を用いて保水するよりも、電解質膜と同様な性質を有すれば、電極反応に有利になる上に、生産性の点でもの有利であるので、スルホン酸系の化合物が良い。そして、電極触媒層内に保水剤等を含有するには最適範囲があり、多量を含有させるとガス拡散性が阻害されるので電極反応に寄与する気孔率を確保しなければならない。即ち、保水剤等を含有させるにあたり、電極触媒層内の細孔に占める割合が多くなると、ガス拡散性が損なわれ性能低下を招くので、自身から限界はある。保水剤等が硫酸などの場合は、 $10\text{ (mg/cm}^2\text{)}$ であった。

【0037】気孔率に関しては、水素極に供給される水素は、分子サイズが小さく拡散が良いので、酸素極よりも気孔率が低くともガスの拡散は容易であり、ガスの供給が不良になることはない。酸素極では酸素の拡散性が低く、反応性も低いので気孔率を高めて、充分な量を供給することが重要である。しかし、電極の気孔率には適正範囲があり、気孔率が低過ぎるとガスの拡散性が低下し、電極反応が進行しなくなる。また、気孔率が高過ぎると電極触媒層の電気抵抗が高くなり、さらには、供給ガスにより触媒層が乾燥しやすく、反応場の有効面積の維持が困難になり電極性能が発現しなくなる。従って、気孔率には適正範囲があり、検討の結果によれば、水素極では $35\sim 60\text{ (\%)}$ が、酸素極では $40\sim 65\text{ (\%)}$ 程度が良好であり、水素極よりも酸素極の気孔率を $5\text{ (\%)}$ 以上高くした方が、両極間の水バランスの上で効果があるが、電極性能を向上させるためには $10\text{ (\%)}$ 以上が適している。

【0038】

【発明の効果】本発明によれば、固体高分子電解質型水素-空気(酸素)燃料電池の空気(酸素)極の活性が、従来のものよりも大幅に向上できるので、電池性能を飛躍的に向上する。したがって、発電初期の特性が高性能な固体高分子型燃料電池を提供することができる効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による一実施例の固体高分子型燃料電池を示す模式断面図である。

【図2】図1の電解質膜及び各電極部分の拡大図である。

【図3】本発明による一実施例の燃料電池の経過時間と電圧の関係を示す図である。

【図4】本発明による実施例3の燃料電池の電流密度と

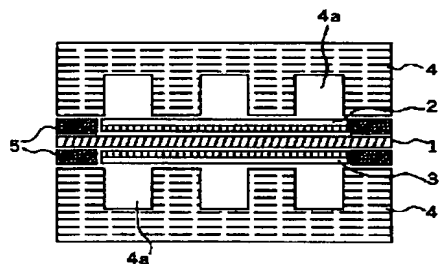
電圧の関係を示す図である。

【符号の説明】

1…電解質膜、2…水素極、3…酸素極、4…集電体、  
4a…ガス供給溝、5…ガスシール体、6, 8…触媒層、  
7, 9…ガス拡散層。

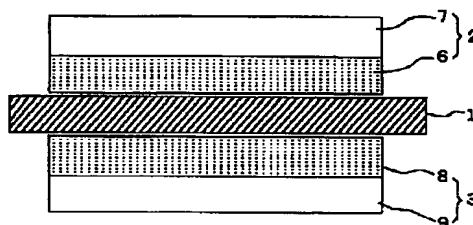
【図1】

図 1



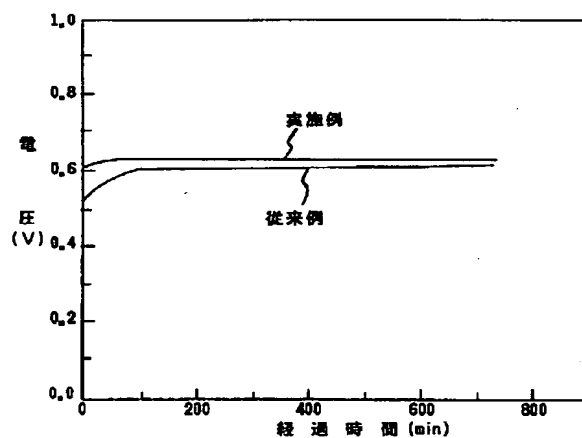
【図2】

図 2



【図3】

図 3



【図4】

図 4

